

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/84657 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08J 5/22**,  
B01D 71/00, H01M 8/10, 10/40, C25B 9/00, C08G 83/00,  
H01B 1/12

(30) Angaben zur Priorität:  
100 21 106.2 2. Mai 2000 (02.05.2000) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01624

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **UNIVERSITÄT STUTTGART** [DE/DE]; Institut  
für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72,  
70199 Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. April 2001 (27.04.2001)

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KERRES, Jochen**  
[DE/DE]; Werner Voss Weg 12, 70619 Stuttgart (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

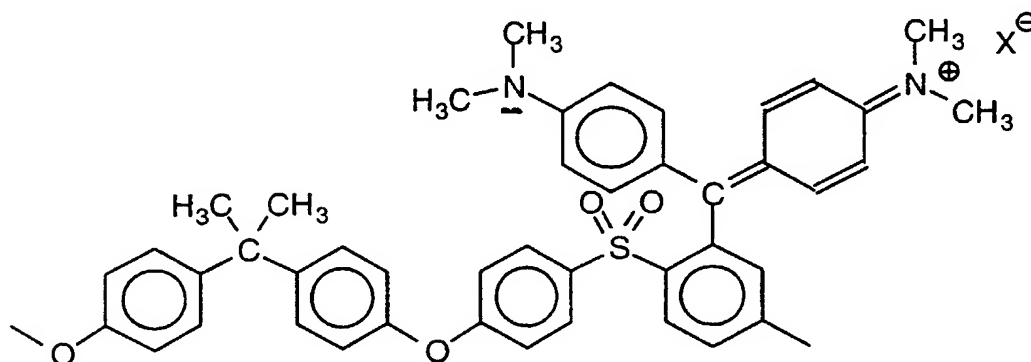
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: **HÄRING, Thomas**; Feigenweg 15, 70619  
Stuttgart (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: POLYMERE MEMBRANEN



Polymer 1

(57) **Abstract:** The invention relates to novel organic/inorganic hybrid membranes which have the following composition: a polymer acid containing  $-\text{SO}_3\text{H}$ -,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -,  $-\text{COOH}$ - or  $\text{B}(\text{OH})_2$  groups; a polymer base (optional), which contains primary, secondary or tertiary amino groups, pyridine groups, imidazole, benzimidazole, triazole, benzotriazole-pyrazole or benzpyrazole groups, either in the side chain or the main chain; an additional polymer base (optional) containing the aforementioned base groups; an elemental oxide, or metal oxide or metal hydroxide, which has been obtained by the hydrolysis and/or sol-gel reaction of one elemental organic and/or organometallic compound during the membrane forming process and/or by a re-treatment of the membrane in aqueous acidic, alkaline or neutral electrolytes. The invention also relates to methods for producing said membranes and to the various uses for membranes of this type.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus einer polymeren Säure mit  $-\text{SO}_3\text{H}$ -,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -,  $-\text{COOH}$ - oder  $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppen (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o.g. basischen Gruppen einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/84657 A3



(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts:**

6. Juni 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int l Application No  
PC I/DE 01/01624

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 B01D71/00 H01M8/10 H01M10/40 C25B9/00  
C08G83/00 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J H01M C25B C08G H01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BONNET B ET AL: "HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR A MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELL" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, SN, MONTREAL, CA, vol. 3, no. 2, 2000, pages 87-92, XP000997606 ISSN: 1480-2422 the whole document	1,3,5,8, 10-12
X	EP 0 191 209 A (UOP INC) 20 August 1986 (1986-08-20) page 2, line 21 - line 25 page 4, line 1 - line 19 page 5, line 5 - line 28 page 8, line 9 - line 13 page 12, line 1 - line 22 --- -/-	1,3,5,15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the international search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ernational Application No

PCI/DE 01/01624

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 199 43 244 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 15 March 2001 (2001-03-15) column 1, line 38 - line 51 column 1, line 64 -column 2, line 29 column 2, line 66 -column 3, line 9 ---	1,3,5, 10,11
X	KENNETH A. MAURITZ: "organic-inorganic hybrid materials : perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, vol. 6, 1998, pages 121-133, XP002183238 cited in the application the whole document ---	1,3,5, 10,11
X	L. DEPRE AND ALL: "Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid /sulfonamide moieties" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 575, 5 April 1999 (1999-04-05), page 253-258 XP001039983 the whole document ---	1,3,5, 10,12
X	P.STAITI AND AL: "Preparation and proton conductivity of composite membranes of Nafion 1100 and titanium sulfophenylphosphonate" NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS III, EXTENDED ABSTRACTS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, 4 - 8 July 1999, page 224 XP002183239 the whole document ---	1,3,5, 10,11
A	NUNES S P ET AL: "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 157, no. 2, 7 May 1999 (1999-05-07), pages 219-226, XP004222947 ISSN: 0376-7388 cited in the application the whole document -----	1,3,5,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/DE 01/01624

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0191209	A	20-08-1986	EP 0191209 A1	20-08-1986
			AT 40297 T	15-02-1989
			DE 3567809 D1	02-03-1989
<hr/>				
DE 19943244	A	15-03-2001	DE 19943244 A1	15-03-2001
			WO 0120700 A2	22-03-2001
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/DE 01/01624

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/22 B01D71/00 H01M8/10 H01M10/40 C25B9/00  
C08G83/00 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J H01M C25B C08G H01B B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BONNET B ET AL: "HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR A MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELL" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, SN, MONTREAL, CA, Bd. 3, Nr. 2, 2000, Seiten 87-92, XP000997606 ISSN: 1480-2422 das ganze Dokument	1,3,5,8, 10-12
X	EP 0 191 209 A (UOP INC) 20. August 1986 (1986-08-20) Seite 2, Zeile 21 - Zeile 25 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 19 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 8, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 22 --- -/--	1,3,5,15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 199 43 244 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Spalte 1, Zeile 38 - Zeile 51 Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 29 Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 9 ----	1,3,5, 10,11
X	KENNETH A. MAURITZ: "organic-inorganic hybrid materials : perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, Bd. 6, 1998, Seiten 121-133, XP002183238 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1,3,5, 10,11
X	L. DEPRE AND ALL: "Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid /sulfonamide moieties" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 575, 5. April 1999 (1999-04-05), Seite 253-258 XP001039983 das ganze Dokument ----	1,3,5, 10,12
X	P.STAITI AND AL: "Preparation and proton conductivity of composite membranes of Nafion 1100 and titanium sulfophenylphosphonate" NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS III, EXTENDED ABSTRACTS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, 4. - 8. Juli 1999, Seite 224 XP002183239 das ganze Dokument ----	1,3,5, 10,11
A	NUNES S P ET AL: "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 157, Nr. 2, 7. Mai 1999 (1999-05-07), Seiten 219-226, XP004222947 ISSN: 0376-7388 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,3,5,15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 0191209	A	20-08-1986	EP	0191209	A1		20-08-1986	
			AT	40297	T		15-02-1989	
			DE	3567809	D1		02-03-1989	
<hr/>								
DE 19943244	A	15-03-2001	DE	19943244	A1		15-03-2001	
			WO	0120700	A2		22-03-2001	
<hr/>								